



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002256482 A**(43) Date of publication of application: **11.09.02**

(51) Int. Cl. **C25D 5/26**  
**C25D 5/10**  
**C25D 5/18**  
**C25D 21/12**

(21) Application number: **2001059820**(22) Date of filing: **05.03.01**(71) Applicant: **SHINKO ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **SHINOHARA NAOYUKI**  
**ARAI SUSUMU**  
**KANEKO NORIO**  
**WAKABAYASHI SHINICHI**  
**NAKAMURA KENJI**

(54) **METHOD FOR MANUFACTURING TIN/COPPER  
 ALLOY FILM AND COPPER-TIN/COPPER ALLOY  
 MULTILAYER FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a multilayer film of copper-tin/copper alloy, which can form the multilayer film by electrolytic plating in one bath.

**SOLUTION:** The method for forming the multilayered film of copper layer and a tin/copper alloy on the surface to be plated of an object to be plated, by an electrolytic

plating, is characterized by employing the plating bath including tin compounds for supplying tin ions and copper compounds for supplying copper ions, without substantially including an agent for making deposition potential of both metals approach, as a plating bath for the electrolytic plating, and by plating the above object while applying pulse-like waveform consisting alternately of a potential at which copper precipitates on the surface in the above plating bath, and of a eutectoid potential of copper and tin.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-256482

(P 2002-256482A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002. 9. 11)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 5 D	5/26	C 2 5 D	5/26
	5/10		5/10
	5/18		5/18
	21/12		21/12
			K

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-59820 (P2001-59820)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001. 3. 5)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年11月9日～10日 社団法人エレクトロニクス実装学会 (J I E P) 主催の「ME S 2000 第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 000190688

新光電気工業株式会社

長野県長野市大字栗田字舎利田711番地

(72) 発明者 篠原 直行

長野県長野市若里5丁目14番2-203号

(72) 発明者 新井 進

長野県長野市大字安茂里526番地92

(72) 発明者 金子 紀男

長野県上水内郡牟礼村大字豊野1820番地

(74) 代理人 100077621

弁理士 綿貫 隆夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錫銅合金皮膜の製造方法及び銅-錫銅合金積層膜の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 一浴の電解めっき浴によって銅-錫銅合金積層皮膜を形成し得る銅-錫銅合金積層膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 めっき対象物の被めっき面に電解めっきによって銅層と錫銅合金層とが積層された銅-錫銅合金積層膜を形成する際に、該電解めっきを施すめっき浴として、錫イオンを供給する錫化合物と銅イオンを供給する銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合して成るめっき浴を用い、前記めっき浴中の被めっき面に銅が析出する電位と、銅と錫とが共析する共析電位とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを、前記めっき対象物に施すことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき対象物の被めっき面に電解めっきによって錫銅合金皮膜を形成する際に、該電解めっきを施すめっき浴として、錫イオンを供給する錫化合物と銅イオンを供給する銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合して成るめっき浴を用い、前記めっき浴中の被めっき面に銅が析出する電位よりも負側の電位であって、銅と錫とが共析する共析電位の下で、前記めっき対象物に電解めっきを施すことを特徴とする錫銅合金皮膜の製造方法。

【請求項2】 共析電位を、 $-0.3\text{V}$ よりも負側で且つ $-0.4\text{V}$ よりも正側の電位とする請求項1記載の錫銅合金皮膜の製造方法。

【請求項3】 めっき対象物の被めっき面に電解めっきによって銅層と錫銅合金層とが積層された銅-錫銅合金積層膜を形成する際に、該電解めっきを施すめっき浴として、錫イオンを供給する錫化合物と銅イオンを供給する銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合して成るめっき浴を用い、前記めっき浴中の被めっき面に銅が析出する電位と、銅と錫とが共析する共析電位とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを、前記めっき対象物に施すことを特徴とする銅-錫銅合金積層膜の製造方法。

【請求項4】 銅が析出する電位を $-0.25\text{V}$ よりも正側の電位とし、共析電位を $-0.3\text{V}$ よりも負側で且つ $-0.4\text{V}$ よりも正側の電位とする請求項3記載の銅-錫銅合金積層膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は錫銅合金皮膜の製造方法及び銅-錫銅合金積層膜の製造方法に関し、更に詳細にはめっき対象物の被めっき面に電解めっきによって錫銅合金皮膜を形成する錫銅合金皮膜の製造方法、及びめっき対象物の被めっき面に電解めっきによって銅層と錫銅合金層とが積層された銅-錫銅合金積層膜を形成する銅-錫銅合金積層膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、鉛フリーのはんだ（以下、鉛フリーはんだと称することがある）は、環境保全等の関連からも開発が急がれており、錫銅合金はんだも鉛フリーはんだの候補の一つである。かかる錫銅合金はんだを半導体装置等の実装に用いる場合には、実装面に錫銅合金から成るはんだめっき皮膜を形成することが行われている。しかし、錫銅合金から成るはんだめっき皮膜を、めっき対象物に電解めっきによって形成する場合、銅イオン（ $\text{Cu}^{2+}$ ）と錫イオン（ $\text{Sn}^{2+}$ ）との析出電位差が大きい

ため、両者の析出電位差を実質的に解消することが必要である。このため、電解めっき浴に、両者の析出電

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この様に、錫銅合金めっき用の電解めっき浴に、銅イオンと錫イオンを形成し得る添加物を添加することによって、銅イオン（ $\text{Cu}^{2+}$ ）と錫イオン（ $\text{Sn}^{2+}$ ）との析出電位差を実質的に解消でき、電解めっきによってめっき対象物の被めっき面に錫銅合金皮膜を形成できる。しかし、このような錫銅合金皮膜を形成するめっき浴の排水処理は困難であり、添加物のコストも比較的高価であるため、錫銅合金めっきのランニングコストが高くなる。しかも、形成された錫銅合金皮膜中に巻き込まれた添加物が、錫銅合金皮膜に悪影響を与えるおそれもある。また、銅錫合金皮膜の融点調整を容易にすべく、銅層と錫銅合金層とを交互に積層した銅-錫銅合金積層皮膜も考えられる。つまり、錫銅合金用の電解めっき浴の組成を調整することなくを用い、銅層と錫銅合金層との層厚を調整することによって、銅-錫銅合金積層皮膜の融点を容易に調整し得ることが期待できるからである。しかしながら、めっき対象物の被めっき面に銅-錫積層皮膜を形成するには、銅用の電解めっき浴と錫銅合金用の電解めっき浴とを準備し、めっき対象物を両電解めっき浴に交互に浸漬して電解めっきを施すことを必要とし、めっき工程が複雑化する。しかも、錫銅合金用の電解めっき浴では、銅イオン（ $\text{Cu}^{2+}$ ）と錫イオン（ $\text{Sn}^{2+}$ ）との析出電位差を実質的に解消し得る添加剤を添加することを要する。そこで、本発明の第1の課題は、銅と錫との析出電位を近接させる添加剤が実質的に未添加の電解めっき浴を用い、めっき対象物の被めっき面に錫銅合金を形成することができる錫銅合金皮膜の製造方法を提供することにある。また、本発明の第2の課題は、一浴の電解めっき浴によって銅-錫銅合金積層皮膜を形成し得る銅-錫銅合金積層膜の製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決すべく検討した結果、錫化合物と銅化合物とが、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合されて成るめっき浴を用い、めっき対象物の被めっき面に電解めっきを施す際に、銅及び錫が共析する共析電位で電解めっきを施すことによって、めっき対象物の被めっき面に錫銅合金皮膜が形成されることを見出し、本発明の第1の発明に到達した。すなわち、本発明の第1の発明は、めっき対象物の被めっき面に電解めっきによって錫銅合金皮膜を形成する際に、該電解めっきを施すめっき浴として、錫イオンを供給する錫化合物と銅イオンを供給する銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合

10

20

30

40

50

して成るめっき浴を用い、前記めっき浴中の被めっき面に銅が析出する電位よりも負側の電位であって、銅と錫とが共析する共析電位の下で、前記めっき対象物に電解めっきを施すことを特徴とする錫銅合金皮膜の製造方法にある。かかる本発明の第1の発明において、共析電位を、 $-0.3\text{ V}$ よりも負側で且つ $-0.4\text{ V}$ よりも正側の電位とすることによって、緻密な錫銅合金皮膜を形成できる。

【0005】また、本発明の第1の発明で用いた電解めっき浴を用い、銅が析出する電位と、銅と錫とが共析する共析電位とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを施すことによって、めっき対象物の被めっき面に銅-錫銅合金積層皮膜を一浴で形成できることを知り、本発明の第2の発明に到達した。すなわち、本発明の第2の発明は、めっき対象物の被めっき面に電解めっきによって銅層と錫銅合金層とが積層された銅-錫銅合金積層膜を形成する際に、該電解めっきを施すめっき浴として、錫イオンを供給する錫化合物と銅イオンを供給する銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合して成るめっき浴を用い、前記めっき浴中の被めっき面に銅が析出する電位と、銅と錫とが共析する共析電位とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを、前記めっき対象物に施すことを特徴とする銅-錫銅合金積層膜の製造方法にある。かかる本発明の第2の発明において、銅が析出する電位を $-0.25\text{ V}$ よりも正側の電位とし、共析電位を $-0.3\text{ V}$ よりも負側で且つ $-0.4\text{ V}$ よりも正側の電位とすることによって、純銅に近い銅層と緻密な錫銅合金層とから成る銅-錫銅合金積層皮膜を形成できる。

【0006】本発明の第1の発明によれば、錫化合物と銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合して成る電解めっき浴を用い、被めっき面に銅と錫とが共析する共析電位の下でめっき対象物に電解めっきを施すため、添加物の巻き込みのない錫銅合金皮膜をめっき対象物の被めっき面に形成できる。また、かかる電解めっき浴を用い、被めっき面に銅が析出する電位と、銅と錫とが共析する共析電位とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを、めっき対象物に施すため、銅層と添加物の実質的な巻き込みのない錫銅合金層とがめっき対象物の被めっき面に積層された銅-錫銅合金積層皮膜を一浴で形成できる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、電解めっきを施すめっき浴として、錫イオンを供給する錫化合物と銅イオンを供給する銅化合物とを、両金属の析出電位を近接させる添加剤を実質的に添加することなく配合して成るめっき浴を用いる。かかるめっき浴中には、硫酸等のpH調整剤等を添加してもよい。ここで、本発明で用いる電解めっき浴の一例として、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.2\text{ mol/l}$ ) -  $\text{CuSO}_4$  ( $0.5\text{ mol/l}$ ) -  $\text{Sn}$

$\text{SO}_4$  ( $0.15\text{ mol/l}$ ) のめっき浴についての電位-電流曲線を図1の曲線10として示す。図1には、銅イオンを供給する銅化合物のみが配合された浴 [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.2\text{ mol/l}$ ) -  $\text{CuSO}_4$  ( $0.5\text{ mol/l}$ ) ] の電位-電流曲線を曲線12に示し、錫イオンを供給する錫化合物のみが配合された浴 [ $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.2\text{ mol/l}$ ) -  $\text{SnSO}_4$  ( $0.15\text{ mol/l}$ ) ] の電位-電流曲線を曲線14に示す。図1から明らかな様に、曲線12に示す銅化合物のみが配合された浴では、 $0\text{ V}$ 近傍より銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) の還元に基づく電流が流れ始め、約 $-0.2\text{ V} \sim -0.75\text{ V}$ の電位範囲において限界電流が観測され、 $-0.75\text{ V}$ よりも負側の電位では、陰極から水素気泡の発生が観測された。また、曲線14に示す錫化合物のみが配合された浴では、 $-0.45\text{ V}$ 近傍より錫イオン ( $\text{Sn}^{2+}$ ) の還元に基づく電流の急激な増加が認められる。一方、曲線10に示す銅化合物と錫化合物とが配合されためっき浴では、 $-0.2\text{ V}$ 近傍までは曲線12に示す銅化合物のみが配合された浴の挙動と略一致しているが、 $-0.25 \sim -0.75\text{ V}$ の電位範囲では、曲線12に示す銅化合物のみが配合された浴についての限界電流より高い電流値を示す。この電流値の増加は、銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と共存することにより錫イオン ( $\text{Sn}^{2+}$ ) の還元電位が正側に移動したことを示す。

【0008】曲線10に示す銅化合物と錫化合物とが配合されためっき浴を電解めっき浴として用い、 $-0.15 \sim -0.4\text{ V}$ の電位範囲において、電位を $0.05\text{ V}$ 間隔で設定して定電位電解めっきを施したところ、 $-0.25\text{ V}$ よりも正側の電位では、めっき対象物の被めっき面が赤銅色となって、銅が析出していることを示す。一方、 $-0.3\text{ V}$ よりも負側の電位では、めっき対象物の被めっき面が銀白色となって、銅と錫とが共析していることを示す。事実、 $-0.35\text{ V}$ の電位でステンレス製のめっき対象物の被めっき面に形成しためっき皮膜についてのX線回折を行ったところ、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_6$ 、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の回折線が認められ、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_6$ 及び $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が共析していることが確認された。かかる錫銅合金皮膜を形成するための電位としては、 $-0.3\text{ V}$ よりも負側で且つ $-0.4\text{ V}$ よりも正側の電位とすることによって、緻密な錫銅合金皮膜を形成でき好ましい。 $-0.4\text{ V}$ より負側の電位では、形成されためっき皮膜がスポンジ状となり易い傾向にあり、 $-0.3\text{ V}$ よりも正側の電位では、銅が析出し易くなるものの、錫が析出し難くなる傾向がある。

【0009】図1に示す電位-電流曲線の曲線10に示すめっき浴では、 $-0.25\text{ V}$ よりも正側の電位では銅が析出し、 $-0.3\text{ V}$ よりも負側の電位では銅及び錫が共析している。このため、銅が析出する電位と、銅及び錫が共析する電位（以下、共析電位と称することがある）とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを施す

ことによって、めっき対象物の被めっき面に銅層と錫銅合金層とが積層された銅-錫銅合金積層皮膜を形成できる。かかる銅-錫銅合金積層皮膜を形成する際に、銅が析出する電位を $-0.25\text{ V}$ よりも正側の電位とし、共析電位を $-0.3\text{ V}$ よりも負側で且つ $-0.4\text{ V}$ よりも正側の電位とすることによって、純銅に近い銅層と緻密な錫銅合金層とから成る銅-錫銅合金積層皮膜を形成できる。また、銅が析出する電位に保持する保持時間 $t_1$ と共析電位に保持する保持時間 $t_2$ とを調整することによって、銅層と錫銅合金層との層厚を調整でき、めっき皮膜の融点を所望値とすることができる。更に、保持時間 $t_1$ 及び/又は保持時間 $t_2$ を経時に伴って変更することによって、銅層及び/又は錫銅合金層の層厚を一方方向に傾斜するように変化させることができ、傾斜めっき皮膜を形成できる。かかる傾斜めっき皮膜によれば、同一加熱温度下で一面側が溶融しても他面側は溶融しない傾斜めっき皮膜を形成できる。

#### 【0010】

【実施例】本発明を実施例によって更に詳細に説明する。本実施例では図2に示すめっき装置を用いた。図2において、めっき槽30内のめっき浴32には、陽極CE及びめっき対象物WEに接続された陰極WE<sub>1</sub>及び参照電極REが挿入されている。参照電極RE用の陰極WE<sub>2</sub>は、陰極WE<sub>1</sub>と同様に、めっき対象物WEに接続されている。かかる陽極CE、陰極WE<sub>1</sub>、WE<sub>2</sub>及び参照電極REは、電圧源34に接続されており、電圧源34から電圧が供給される。この電圧源34からは、電源制御用コンピュータ36によって制御されるプログラマブル電源37から発せられる制御信号に基づいて所定の電圧を陽極CE及び陰極WE<sub>1</sub>に供給する。かかる電圧は、参照電極REと陰極WE<sub>2</sub>との間の電位差に基づいて制御される。また、陽極CEと陰極WE<sub>1</sub>との間に流れた電流は、デジタルマルチメータ38にモニタされ、モニタされた電流値は電源制御用コンピュータ36にフィードバックされる。かかる電流値は、陰極WE<sub>1</sub>に接続されためっき対象物WEのめっき面に形成されためっき皮膜の厚さに略比例するため、電源制御用コンピュータ36は、デジタルマルチメータ38にモニタされた電流値に基づいてプログラマブル電源37を制御する。

#### 【0011】実施例1

図2に示すめっき槽30内のめっき浴32として、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2 mol/リットル) -  $\text{CuSO}_4$  (0.5 mol/リットル) -  $\text{SnSO}_4$  (0.15 mol/リットル) のめっき浴を用い、陰極WE<sub>1</sub>に接続されためっき対象物としてのステンレス板の被めっき面に、 $-0.35\text{ V}$ で定電位電解めっきを施した。ステンレス板の被めっき面には、銀白色のめっき皮膜が形成され、このめっき皮膜についてのX線回折では、Cu、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>及びCu<sub>3</sub>Snの回折線が認められ、Cu、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>及びCu<sub>3</sub>Snが共析していることが確認された。また、めっき対

象物としての銅板の被めっき面に同様に形成しためっき皮膜の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて撮影された写真を模写した断面図を図3に示す。図3から明らかな様に、めっき皮膜は緻密構造であることが判る。

#### 【0012】実施例2

図2に示すめっき装置を用い、陽極CEと陰極WE<sub>1</sub>との間に図4に示す共析電位A ( $-0.35\text{ V}$ 、保持時間 $t_2\text{ sec}$ )と、銅が析出する電位B ( $-0.1\text{ V}$ 、保持時間 $t_1\text{ sec}$ )とを交互にパルス状に印加し、陰極WE<sub>1</sub>に接続されているめっき対象物である銅板の被めっき面にパルスめっきを施した。ここで、電位B ( $-0.1\text{ V}$ )の保持時間 $t_1$ を8 secとし、共析電位A ( $-0.35\text{ V}$ )の保持時間 $t_2$ を2 secとして、めっき浴32の組成を変更してパルスめっきを施した。各水準について、めっき対象物である銅板の被めっき面に形成されためっき皮膜の断面を走査型電子顕微鏡によって観察した。その際に撮影した電子顕微鏡写真を模写した、めっき皮膜の断面図を図5(a)~(c)に示し、各断面図の右上部分には、めっき皮膜の拡大図も併せて示す。図5

(a)のめっき浴の組成は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2 mol/リットル) -  $\text{CuSO}_4$  (0.5 mol/リットル) -  $\text{SnSO}_4$  (0.15 mol/リットル) であり、図5(b)のめっき浴の組成は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2 mol/リットル) -  $\text{CuSO}_4$  (0.3 mol/リットル) -  $\text{SnSO}_4$  (0.3 mol/リットル) である。また、図5(c)のめっき浴の組成は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2 mol/リットル) -  $\text{CuSO}_4$  (0.15 mol/リットル) -  $\text{SnSO}_4$  (0.5 mol/リットル) である。図(a)~(b)において、白層と黒層とが交互に積層されためっき皮膜が観察される。めっき皮膜の厚さは、 $\text{CuSO}_4$ の添加量が少なくなるに従って(めっき浴中の銅イオン濃度が低下するに従って)薄くなった。この現象は、Cu析出電位B ( $-0.1\text{ V}$ )の保持時間 $t_1$ 内に流れる電流値が、めっき浴中の銅イオン濃度の低下に従って低下するためであると考えられる。また、白層は、 $\text{SnSO}_4$ の $\text{CuSO}_4$ に対する添加量を多くすると(錫イオン濃度を銅イオン濃度に対して高くすると)、黒層は薄くなり白層は厚くなった。

#### 【0013】実施例3

実施例1において、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2 mol/リットル) -  $\text{CuSO}_4$  (0.5 mol/リットル) -  $\text{SnSO}_4$  (0.15 mol/リットル) のめっき浴を用い、電位B ( $-0.1\text{ V}$ )の保持時間 $t_1$ を210 secとし、共析電位A ( $-0.35\text{ V}$ )の保持時間 $t_2$ を70 secとした他は実施例1と同様にしてめっき皮膜を形成した。めっき対象物である銅板の被めっき面に形成しためっき皮膜について、EPMAによって銅(Cu)と錫(Sn)との分布を測定し、その結果を図6に示す。図6の上部側に銅(Cu)についての分析線を示し、図6の下部側

に錫 (Sn) についての分析線を示す。図 6 の中央線は分析を行った位置を示す。図 6 から明らかな様に、銅 (Cu) については純銅から成る素地と黒層とが略同程度の X 線強度を呈するため、黒層は純銅に近い組成を有していることが判る。一方、錫 (Sn) については、素地と黒層とでは X 線強度は略ゼロであるが、白層では X 線強度が強くなっている。また、白層では、銅 (Cu) の X 線強度は黒層に比較して低下している。このため、白層では、銅 (Cu) と錫 (Sn) とが共析している共析層であることが判る。

#### 【0014】実施例 4

図 2 に示すめっき装置を用い、めっき対象物としてステンレス板を用いてパルスめっきを施し、めっき対象物の被めっき面に形成されためっき皮膜について X 線回折を行った。その結果を図 7 に示す。この際のパルスめっきに用いてめっき浴、銅が析出する電位 B ( $-0.1\text{V}$ ) での保持時間  $t_1$  及び共析電位 A ( $-0.35\text{V}$ ) での保持時間  $t_2$  は、以下の通りである。

##### 水準 1

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2M) -  $\text{CuSO}_4$  (0.5M) -  $\text{SnSO}_4$  (0.15M)

保持時間  $t_1$ ; 8 sec、保持時間  $t_2$ ; 2 sec

##### 水準 2

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2M) -  $\text{CuSO}_4$  (0.3M) -  $\text{SnSO}_4$  (0.3M)

保持時間  $t_1$ ; 5 sec、保持時間  $t_2$ ; 5 sec

##### 水準 3

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.2M) -  $\text{CuSO}_4$  (0.15M) -  $\text{SnSO}_4$  (0.5M)

保持時間  $t_1$ ; 2 sec、保持時間  $t_2$ ; 8 sec

尚、水準 1～水準 3 の M は、mol/リットルの意味である。

【0015】図 7 から明らかな様に、銅イオン濃度が錫イオン濃度よりも高く且つ保持時間  $t_1$  が保持時間  $t_2$  よりも長い水準 1 で形成されためっき皮膜の回折線には、Cu と  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  に基づく回折線が認められ、銅イオン濃度と錫イオン濃度とが等しく且つ保持時間  $t_1$  と保持時間  $t_2$  とが等しい水準 2 で形成されためっき皮膜の回折線には、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  に基づく回折線が優先的に認められる。更に、錫イオン濃度が銅イオン濃度よりも高く且つ保持時間  $t_2$  が保持時間  $t_1$  よりも長い水準 3 で形成されためっき皮膜の回折線には、Cu、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  及び  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  に基づく回折線が認められる。また、水準 1～3 のいずれのめっき皮膜の回折線には、 $\beta\text{-Sn}$  に基づく回折線は認められなかった。かかる図 7 に示す X 線回折及び図 6 に示す E PMA の結果からは、図 5 及び図 6

に示すめっき皮膜の黒層は銅から成る層であり、白層は銅錫合金から成る層であることが判る。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明の第 1 の発明によれば、銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と錫イオン ( $\text{Sn}^{2+}$ ) との析出電位差を実質的に解消し得る添加物を添加することなく電解めっきによってめっき対象物の被めっき面に銅錫合金皮膜を形成できる。このため、添加物の添加に因るめっき浴の排水処理の困難性を解消でき、且つ銅錫合金めっきのランニングコストの低減を図ることができる。しかも、形成された銅錫合金皮膜中に添加物が巻き込まれることを防止でき、巻き込まれた添加物の銅錫合金皮膜に対する悪影響のおそれも解消できる。また、本発明の第 2 の発明によれば、銅層と添加物の実質的な巻き込みのない銅錫合金層とが積層された銅-銅錫合金積層皮膜を一浴で形成できる。このため、銅用の電解めっき浴と銅錫合金用の電解めっき浴とを準備し、めっき対象物を両電解めっき浴に交互に浸漬して電解めっきを施すというめっき工程の複雑化を防止できる。更に、銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と錫イオン ( $\text{Sn}^{2+}$ ) との析出電位差を実質的に解消し得る添加物を添加することなく銅錫合金層を容易に形成できる。このため、添加物の添加に因るめっき浴の排水処理の困難性や銅錫合金層内に添加物が巻き込まれるおそれを解消できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】各種のめっき浴についての電位-電流曲線を示すグラフである。

【図 2】本発明で用いるめっき装置を説明するための概略図である。

【図 3】銅と錫とが共析する共析電位に固定して電解めっきを施して形成しためっき層の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて撮影された写真を模写した断面図である。

【図 4】パルスめっきを施す際の電位パルスを説明するための説明図である。

【図 5】パルスめっきによって形成されためっき皮膜の断面についての電子顕微鏡写真を模写した、めっき皮膜の断面図である。

【図 6】形成しためっき皮膜の E PMA による分析結果を示すめっき皮膜の部分断面図である。

【図 7】形成しためっき皮膜の X 線回折の結果を示すチャートである。

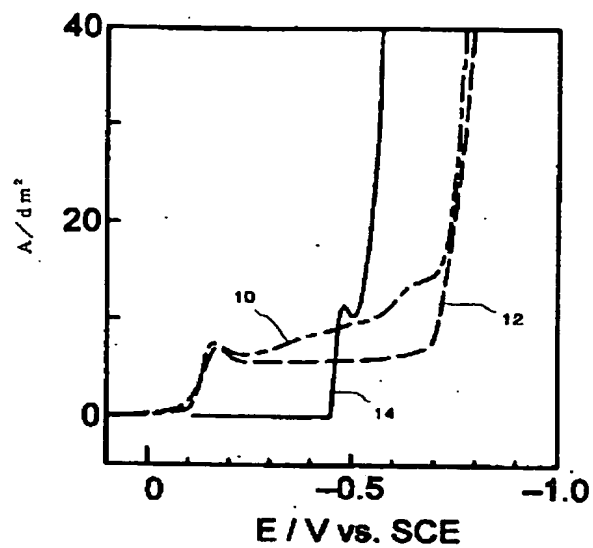
#### 【符号の説明】

10 本発明で用いるめっき浴の電位-電流曲線

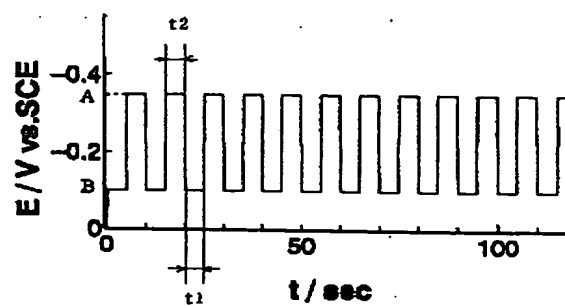
12 銅化合物のみが添加された浴の電位-電流曲線

14 錫化合物のみが添加された浴の電位-電流曲線

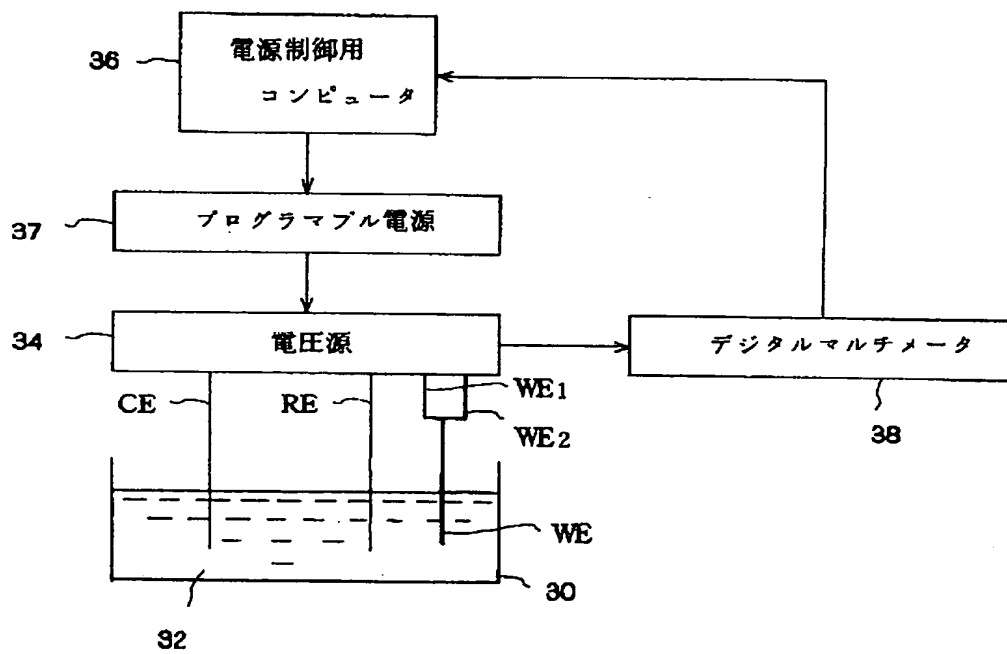
【図1】



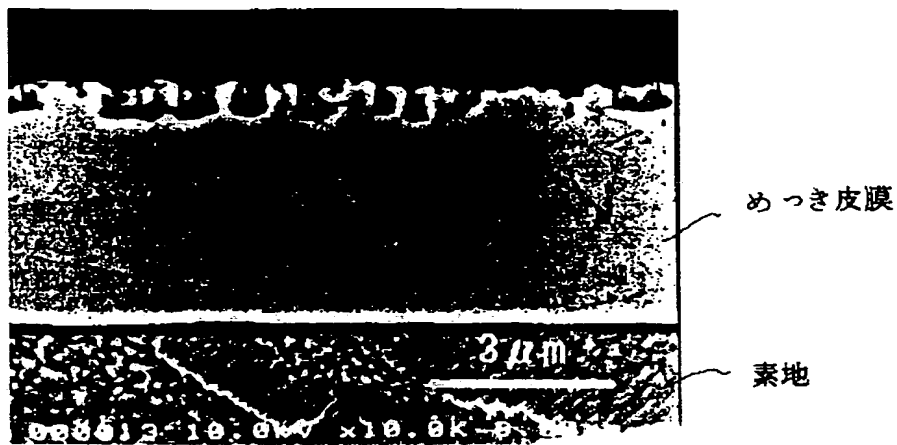
【図4】



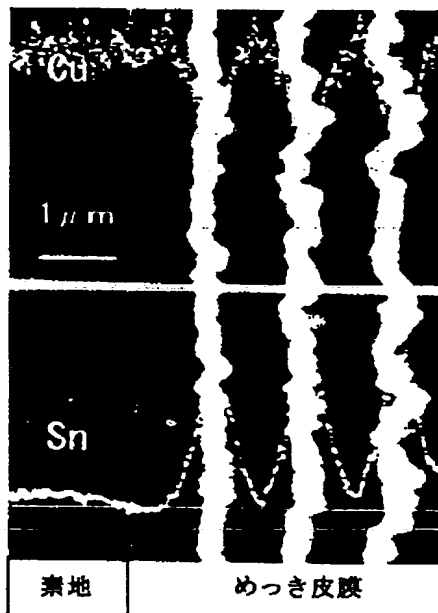
【図2】



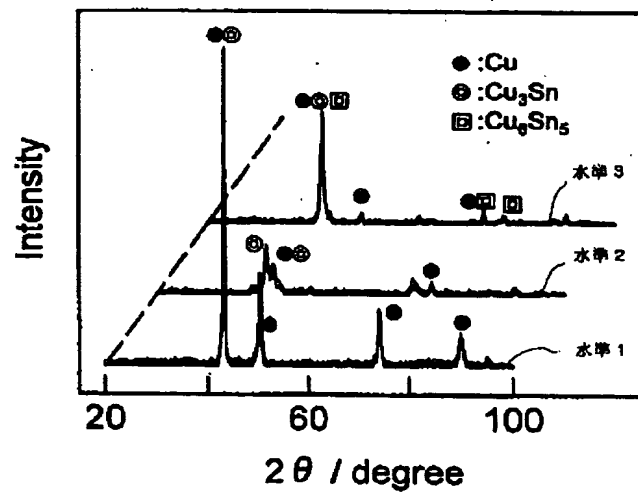
【図3】



【図6】

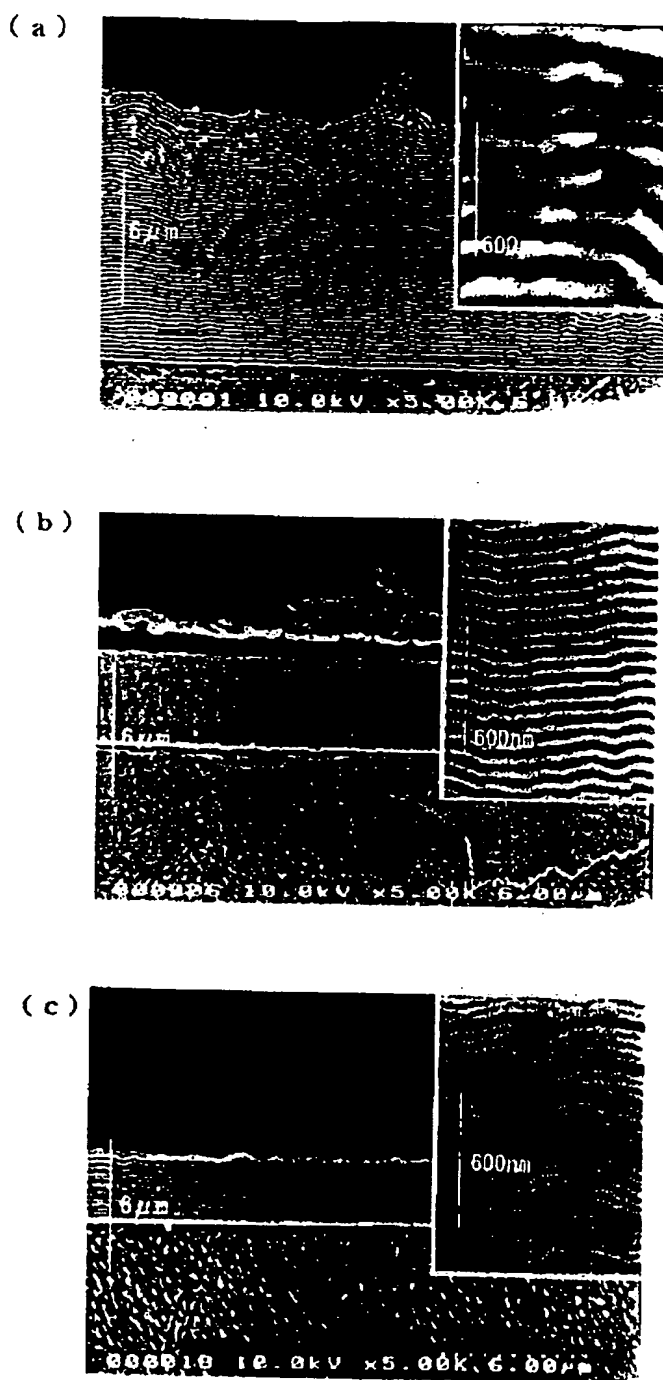


【図7】





【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 若林 信一

長野県長野市大字栗田字舍利田711番地  
新光電気工業株式会社内

(72)発明者 中村 健次

長野県長野市大字栗田字舍利田711番地  
新光電気工業株式会社内

Fターム(参考) 4K024 AA07 AA09 AB04 CA07 GA16